

# 6 固体の溶解度

先生 「PART 6 には、固体の溶解度に関する問題が集められている」

生徒 「固体の溶解度というと、結晶の析出量の問題ですね」

先生 「そうとは限らないさ。例題 40, 例題 44 や応用演習 9 では結晶の析出量を求めさせているけれど、その他の例題ではそうではないよね」

生徒 「確かに、他の問題では、結晶の析出量から最初にあった溶液の量を求めさせたり、結晶の析出量から蒸発させた水の量を求めさせたりしています。でも、結晶の析出量が絡んでいることに変わりはありません」

先生 「では、例題 43 はどうかな。飽和溶液を調製する問題であって、結晶の析出量は絡んでいないよ」

生徒 「そうですね。とすると、解き方も色々ですね」

先生  「いや、ある意味で、解き方は同じだよ。ここでの問題のすべてには共通点があるんだ。その共通点とは、いずれも“飽和溶液に関する問題”であることだ。結晶が析出するということは、溶質がこれ以上溶けない状態、すなわち、飽和溶液になったということだ。すなわち、結晶の析出量を求めさせる問題も、結晶の析出量から何かを求めさせる問題も、飽和溶液を調製する問題も、いずれも“飽和溶液に関する問題”であるということだ。」

生徒 「すると、いずれの問題も、情報を整理したら、“飽和溶液に関する式”に代入すれば、きっと解けるはずだということですね。でも、“飽和溶液に関する式”というものがあるのでしょうか」

先生 「固体の溶解度を  $S(g/100\text{ g 水})$  とすると、飽和溶液において、『溶媒 : 溶質 = 100 :  $S$ 』、あるいは、『溶液 : 溶質 =  $100 + S$  :  $S$ 』が成立するね。これを“飽和溶液に関する式”と考えてみたらどうかな」

図 この PART 6 での溶解度とは、飽和溶液中で溶媒 100 g あたりに溶けている溶質の質量(g)をさす。

生徒 「その考え方は、結晶水を含む結晶の析出でも通用しますか」

先生 「もちろんだよ。より要領のよい解法は他にもあるだろうけれど、このような考え方で解けない問題はまずありはしないと思うよ」

# 「固体の溶解度」で用いる手順と式



手順

## STEP:1 情報の整理

- ① 最終温度における溶解度について整理する。
- ② 最初にあった溶質と溶媒(または溶液)の質量について整理する。
- ③ 溶質と溶媒(または溶液)の変化量について整理する。
- ④ 最終的な溶質と溶媒(または溶液)の質量について整理する。

## STEP:2 式への代入

STEP 1 で整理した情報を、以下の飽和溶液の式へ代入する。

飽和溶液の式は、以下のどちらの式を用いててもよい。

式

$$\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶媒の質量}} = \frac{\text{溶解度}}{100} \quad \text{または, } \frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶液の質量}} = \frac{\text{溶解度}}{100 + \text{溶解度}}$$

# 「固体の溶解度」で必要な知識

## 飽和溶液中の溶質や溶媒の質量

飽和溶液  $W(g)$  中の溶質の質量(g)や溶媒の質量(g)は、溶解度が  $S(g/100\text{ g 溶媒})$  である場合、次式で求まる。

$$\text{溶質の質量(g)} = W \times \frac{S}{100+S}$$

$$\text{溶媒の質量(g)} = W \times \frac{100}{100+S}$$

## 結晶水を含む化合物中の溶質(無水物)や溶媒(結晶水)の質量

結晶水を含む化合物(例:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  など)の場合、同化合物  $W(g)$  中の溶質(無水物)の質量(g)や溶媒(結晶水)の質量(g)は、次式で求まる。

$$\text{溶質(無水物)の質量(g)} = W \times \frac{\text{無水物の式量}}{\text{化合物全体の式量}}$$

$$\text{溶媒(結晶水)の質量(g)} = W \times \frac{\text{結晶水の式量}}{\text{化合物全体の式量}}$$

THEME

19

# 結晶水が絡まない問題

## 例題 19 無水物の析出量を求める問題

70°Cの硝酸カリウム飽和水溶液 100 g を 25°Cまで冷却すると、何 g の硝酸カリウムが析出するか。ただし、固体の硝酸カリウムの水に対する溶解度(水 100 g に溶ける溶質のグラム数)は表の通りである。有効数字 2 術で解答せよ。

温度(℃)	溶解度
25	40
70	140

奈良女大



まずは、基本的な問題から。解き方は何通りもあります。最初は、自分で解いてみましょう。

### STEP 1 情報の整理

#### ① 『最終温度における溶解度は?』

硝酸カリウムの 25°Cにおける溶解度は 40(g/100 g 水)である。

#### ② 『最初にあった溶質と溶媒の質量は?』

硝酸カリウムの 70°Cにおける溶解度は 140(g/100 g 水)である。よって、

$$\text{溶質の質量(g)} = \frac{\text{溶解度(g/100 g 溶媒)}}{100 + \text{溶解度(g/100 g 溶媒)}} \times 100 \text{ g}$$

$$\text{最初にあった溶質の質量} = 100 \times \frac{140}{100 + 140} = 58.3 \text{ (g)}$$

$$\text{最初にあった溶媒の質量} = 100 - 58.3 = 41.7 \text{ (g)}$$

#### ③ 『溶質と溶媒の変化量は?』

結晶の析出量(生成する沈殿)を  $x$ (g)とおくと、溶質は  $x$ (g)減少する。

一方で、溶媒の量は変化しない。

#### ④ 『最終的な溶質と溶媒の質量は?』

	70°C(最初)において	変化量	25°C(最終)において
溶質	58.3(g)	$-x$ (g)	$58.3 - x$ (g)
溶媒	41.7(g)	$\pm 0$ (g)	41.7(g)

↑ 溶解度は 40(g/100 g 水)

## STEP 2 式への代入

情報を整理した結果(25°Cにおける結果)を  $\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶媒の質量}} = \frac{\text{溶解度}}{100}$  に代入してみよう。すると、 $\frac{58.3-x}{41.7} = \frac{40}{100}$  より、 $x=41.6\text{(g)}$

**解答** 42 g

### 別解1

最終温度における結果と、 $\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶液の質量}} = \frac{\text{溶解度}}{100 + \text{溶解度}}$  の関係を用いて、

$$\frac{58.3-x}{100-x} = \frac{40}{100+40} \quad \text{より, } x=41.6\text{(g)}$$

のようにも求められる。また、以下のような計算式もある。

### 別解2

結晶水が絡まない場合には、飽和溶液の温度を下げたときの溶質の析出量は、

$$\text{析出量} = \text{最初の飽和溶液の質量} \times \frac{\text{高温側での溶解度} - \text{低温側での溶解度}}{\text{高温側での溶解度} + 100}$$

すなわち、

$$x = 100 \times \frac{140-40}{140+100} = 41.6\text{(g)}$$

のように求めてもよい。

**注** 上式は、次式に示す、最初の飽和溶液中の溶媒の質量を 100 g とした場合の、最初の飽和溶液の質量(g)と析出量(g)との比例式である。

$$\frac{\text{析出量}}{\text{最初の飽和溶液の質量}} = \frac{\text{高温側での溶解度} - \text{低温側での溶解度}}{\text{高温側での溶解度} + 100}$$

### 例題49 最初の飽和水溶液の質量を求める問題

水に対する KCl の溶解度(g/100 g 水)は、80°Cで 52, 10°Cで 31 である。80°Cの飽和 KCl 水溶液を 10°Cまで冷却すると、40 g の KCl が析出した。もとの飽和水溶液は何 g あったか。有効数字 2 術で答えよ。

福岡大



例題40のちょっとした応用です。自分流で解けたら、他の解き方にもチャレンジしてみましょう。

## STEP 1 情報の整理

### ① 『最終温度における溶解度は?』

KCl の 10°C における溶解度は 31(g/100 g 水) である。

### ② 『最初にあった溶質と溶媒の質量は?』

KCl の 80°C における溶解度は 52(g/100 g 水) である。よって、もとの(80°C における)飽和水溶液が  $x$ (g) あったとすると、

$$\text{溶質の質量(g)} = \text{飽和溶液の質量(g)} \times \frac{\text{溶解度(g/100 g 溶媒)}}{100 + \text{溶解度(g/100 g 溶媒)}} \text{ より,}$$

$$\text{最初にあった溶質の質量} = x \times \frac{52}{100 + 52} = \frac{52}{152} x \text{ (g)}$$

$$\text{最初にあった溶媒の質量} = x - \frac{52}{152} x = \frac{100}{152} x \text{ (g)}$$

### ③ 『溶質と溶媒の変化量は?』

結晶の析出量(生成した沈殿)は 40 g であるから、溶質は 40 g 減少した。

一方で、溶媒の量は変化していない。

### ④ 『最終的な溶質と溶媒の質量は?』

80°C(最初)において		変化量	10°C(最終)において
溶質	$\frac{52}{152} x \text{ (g)}$	-40(g)	$\frac{52}{152} x - 40 \text{ (g)}$
溶媒	$\frac{100}{152} x \text{ (g)}$	$\pm 0 \text{ (g)}$	$\frac{100}{152} x \text{ (g)}$

↑ 溶解度は 31(g/100 g 水)

## STEP 2 式への代入

情報を整理した結果(10°Cにおける結果)を  $\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶媒の質量}} = \frac{\text{溶解度}}{100}$  に代入し

てみよう。すると、 $\frac{\frac{52}{152} x - 40}{\frac{100}{152} x} = \frac{31}{100}$  より、 $x = 289 \text{ (g)}$

【解答】  $2.9 \times 10^2 \text{ g}$

### 別解 1

最終温度における結果と、 $\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶液の質量}} = \frac{\text{溶解度}}{100 + \text{溶解度}}$  の関係を用いて、

$$\frac{\frac{52}{152}x - 40}{x - 40} = \frac{31}{100 + 31} \quad \text{より, } x = 289(\text{g})$$

のようにも求められる。また、以下のような計算式もある。

### 別解 2

結晶水が絡まない場合には、飽和溶液の温度を下げたときの溶質の析出量は、

$$\text{析出量} = \text{最初の飽和溶液の質量} \times \frac{\text{高温側での溶解度} - \text{低温側での溶解度}}{\text{高温側での溶解度} + 100}$$

すなわち、

$$40 = x \times \frac{52 - 31}{52 + 100} \quad \text{より, } x = 289(\text{g})$$

のように求めてもよい。

### 例題 4-2 蒸発した水の質量を求める問題①

ある塩は 100 g の水に、0°C で 50 g、80°C で 150 g 溶ける。今、80°C の飽和水溶液 100 g から水を蒸発させて、その後に 0°C まで冷却したところ、50 g の結晶(無水物)が析出した。蒸発した水は何 g と考えられるか。整数で答えよ。

自治医大



この問題は、水を蒸発させただけでなく、温度も変わっているので、難しそうに思えます。でも、手順通りに作業をすると、簡単に解答ができます。

#### STEP 1 情報の整理

① 『最終温度における溶解度は?』

題意の塩の 0°C における溶解度は 50(g/100 g 水)である。

② 『最初にあった溶質と溶媒の質量は?』

この塩の 80°C における溶解度は 150(g/100 g 水)である。よって、

$$\text{溶質の質量(g)} = \text{飽和溶液の質量(g)} \times \frac{\text{溶解度(g/100 g 溶媒)}}{100 + \text{溶解度(g/100 g 溶媒)}} \quad \text{より,}$$

$$\text{最初にあった溶質の質量} = 100 \times \frac{150}{100 + 150} = 60(\text{g})$$

$$\text{最初にあった溶媒の質量} = 100 - 60 = 40(\text{g})$$

㊱ 『溶質と溶媒の変化量は?』

蒸発した水を  $x(g)$  とおくと、溶媒は  $x(g)$  減少した。また、結晶の析出量(生成した沈殿)は 50 g であるから、溶質は 50 g 減少した。

㊳ 『最終的な溶質と溶媒の質量は?』

80°C(最初)において		変化量	0°C(最終)において
溶質	60(g)	-50(g)	$60 - 50 = 10(g)$
溶媒	40(g)	$-x(g)$	$40 - x(g)$

↑ 溶解度は 50(g/100 g 水)

STEP 2 式への代入

情報を整理した結果(0°Cにおける結果)を  $\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶媒の質量}} = \frac{\text{溶解度}}{100}$  に代入してみよう。すると、 $\frac{10}{40-x} = \frac{50}{100}$  より、 $x=20(g)$

【解答】 20 g

別解

溶液の変化量は  $-50-x(g)$  であるから、0°C(最終)において溶液の質量は  $100-50-x(g)$  となる。よって、

最終温度における結果と、 $\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶液の質量}} = \frac{\text{溶解度}}{100+\text{溶解度}}$  の関係を用いて、

$$\frac{10}{100-50-x} = \frac{50}{100+50} \quad \text{より}, \quad x=20$$

のように求めてもよい。

20

# 結晶水が絡む問題

## 例題解説 結晶水を含む結晶の溶解①(溶媒の量を求める)

無水炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )の水に対する溶解度は $25^{\circ}\text{C}$ で $30\text{ g}/100\text{ g}$ 水である。炭酸ナトリウム十水和物( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) $100\text{ g}$ を水に溶かして $25^{\circ}\text{C}$ の飽和水溶液をつくるとき、必要な水の質量(g)はいくらか。ただし、原子量は H=1, C=12, O=16, Na=23 とする。解答は、整数で答えよ。

東京電機大ノ改



まずは基本的な問題ですね。

### STEP 1 情報の整理

#### ① 『最終温度における溶解度は?』

無水炭酸ナトリウムの溶解度は、 $25^{\circ}\text{C}$ において、 $30\text{ g}/100\text{ g}$ 水である。

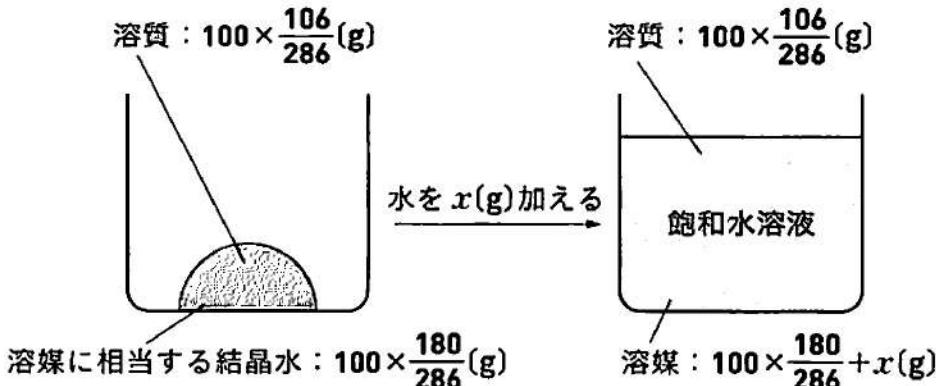
#### ② 『最初にあった溶質と溶媒の質量は?』

炭酸ナトリウム十水和物  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  の式量は $286$ である。そのうち、溶質に相当する無水物( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )の式量は $106$ であり、溶媒に相当する結晶水( $10\text{H}_2\text{O}$ )の式量は $180$ である。よって、最初の $100\text{ g}$ の炭酸ナトリウム十水和物中、溶質に相当する部分( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )は、 $100 \times \frac{106}{286}\text{ g}$ であり、溶媒に相当する部分( $10\text{H}_2\text{O}$ )は、 $100 \times \frac{180}{286}\text{ g}$ である。

#### ③ 『溶質と溶媒の変化量は?』

加える水の質量を  $x(\text{g})$  とおくと、 $x(\text{g})$ だけ溶媒が増える。一方で、溶質の量は変化しない。

#### ④ 『最終的な溶質と溶媒の質量は?』



	最初	変化量	水を加えた後
溶質	$100 \times \frac{106}{286}$ (g)	$\pm 0$ (g)	$100 \times \frac{106}{286}$ (g)
溶媒	$100 \times \frac{180}{286}$ (g)	$+x$ (g)	$100 \times \frac{180}{286} + x$ (g)

↑ 溶解度は 30(g/100 g 水)

### STEP 2 式への代入

情報を整理した結果(水を加えた後における結果)を  $\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶媒の質量}} = \frac{\text{溶解度}}{100}$

に代入してみよう。すると、
$$\frac{100 \times \frac{106}{286}}{100 \times \frac{180}{286} + x} = \frac{30}{100}$$
 より、 $x = 60.6$ (g)

が導かれる。

【解答】 61 g

### 例題5 結晶水を含む結晶の析出

60°Cにおける無水硫酸銅(II)の水に対する溶解度を 40.0(g/100 g 水), また, 20°Cにおける溶解度を 20.0(g/100 g 水)とする。60°Cにおける飽和水溶液 140 g を 20°Cに放置すると, 硫酸銅(II)五水和物の結晶が析出した。析出した硫酸銅(II)五水和物は何 g か。有効数字 2 術で答えよ。ただし必要な場合には, 次の値を用いよ。

原子量 : H=1.00, O=16.0, S=32.1, Cu=63.5

九州大



これは, 極めて典型的な問題ではあるけれど, 諸君の多くが苦手とする問題です。

## STEP 1 情報の整理

### ① 『最終温度における溶解度は?』

無水硫酸銅(II)の水に対する溶解度は、20°Cにおいて、20.0(g/100 g 水)である。

### ② 『最初にあった溶質と溶媒の質量は?』

60°Cにおける飽和水溶液 140 g 中、

溶質に相当する部分は、 $140 \times \frac{40.0}{100+40.0} = 40\text{(g)}$  であり、

溶媒に相当する部分は、 $140 \times \frac{100}{100+40.0} = 100\text{(g)}$  である。

### ③ 『溶質と溶媒の変化量は?』

硫酸銅(II)五水和物の析出量を  $x\text{(g)}$  とおく。

硫酸銅(II)五水和物  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の式量は 249.6 である。そのうち、溶質に相当する無水物( $\text{CuSO}_4$ )の式量は 159.6 であり、溶媒に相当する結晶水( $5\text{H}_2\text{O}$ )の式量は 90.0 である。よって、析出した硫酸銅(II)五水和物  $x\text{(g)}$  中、

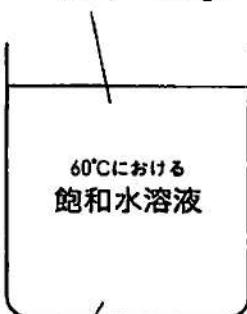
溶質に相当する部分は、 $x \times \frac{159.6}{249.6}$  (g) であり、

溶媒に相当する部分は、 $x \times \frac{90.0}{249.6}$  (g) である。

### ④ 『最終的な溶質と溶媒の質量は?』

【60°Cにおいて】

溶質 : 40(g)



溶媒 : 100(g)

【20°Cにおいて】

溶質 :  $40 - x \times \frac{159.6}{249.6}$  (g)



溶媒 :  $100 - x \times \frac{90.0}{249.6}$  (g)

	60°C(最初)において	変化量	20°C(最終)において
溶質	40(g)	$-x \times \frac{159.6}{249.6}$ (g)	$40 - x \times \frac{159.6}{249.6}$ (g)
溶媒	100(g)	$-x \times \frac{90.0}{249.6}$ (g)	$100 - x \times \frac{90.0}{249.6}$ (g)

↑ 溶解度は 20.0(g/100 g 水)

**STEP 2 式への代入**

情報を整理した結果(20°Cにおける結果)を  $\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶媒の質量}} = \frac{\text{溶解度}}{100}$  に代入し

$$\text{てみよう。すると, } \frac{\frac{40-x \times \frac{159.6}{249.6}}{100-x \times \frac{90.0}{249.6}} = \frac{20.0}{100} \text{ より, } x=35.2(\text{g})$$

が導かれる。

**【解答】** 35 g

**別解 1**

最終温度における結果と,  $\frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶液の質量}} = \frac{\text{溶解度}}{100+\text{溶解度}}$  の関係を用いて,

60°Cの飽和水溶液 - 沈殿 = 20°Cの飽和水溶液, つまり

$$140(\text{g}) - x(\text{g}) = 140 - x(\text{g})$$

だから,

$$\frac{\frac{40-x \times \frac{159.6}{249.6}}{140-x} = \frac{20.0}{100+20.0} \text{ より, } x=35.2(\text{g})}$$

のように求めてもよい。

**別解 2**

生徒 「原子量を, S=32, Cu=64とおくと計算はかなり楽になります。この例題の場合には、ぴったり, x=35.2(g)と求められます」

先生 「原子量を, S=32, Cu=64とおくなら, かなりテクニカルな式があるんだ。最初の飽和溶液の質量を W(g), 高温側での溶解度および低温側での溶解度を S<sub>H</sub>, S<sub>L</sub>(g/100 g 水)とおいて式を立て, 変形すると,

$$\text{析出量} = W \times \frac{S_H - S_L}{S_H + 100} \times \frac{250}{160 - 0.9S_L}$$

となる。試しに, この例題の答は,

$$\text{析出量} = 140 \times \frac{40.0 - 20.0}{40.0 + 100} \times \frac{250}{160 - 0.9 \times 20.0}$$

$$= 35.2$$

と求められるよ」

# 7 気体の溶解度

**生徒** 「THEME 21 では、例題 45 も例題 46 も、単純に気体の溶解量を求めています。でも、後者の方が手間がかかりそうですね。だって、前者は単一の気体ですが、後者は混合気体ですから」

**先生** 「標準演習 20 は、ちょっと面白そうだろう。炭酸飲料の栓を開けたときの発泡現象が題材になっている。身近な現象が題材になっていると、親近感を感じないかい」

**生徒** 「応用演習 10 では、圧力だけではなく、温度も変化しています」

**先生** 「いずれの問題も、あわてずに文章を読み解し、情報を整理したら、“ヘンリーの法則(に関する式)”に代入すれば、きっと解けるはずだよ」

**生徒** 「例題 47 は、酸素  $O_2$ (気体)と水(液体)が共存している密閉容器内の気相の圧力を求める問題です。液体に気体が溶解すると、それにともなって気体の圧力は減少します。気体の圧力が減少すると、それにともなって液体への気体の溶解量が減少します。複雑で、手に負えそうもありません」

**先生** 「複雑だなんてことはないんだよ。ただ、このような密閉容器の問題には 2 つのテーマがある。“気体の溶解度”の他に、“気体の法則”というテーマがね。その両方の法則が成立するわけだから、求める圧力を未知数として、気体の溶解に関する情報をヘンリーの法則に代入し、気体の法則に関する情報を気体の状態方程式に代入し、連立して解けばいいだけのことだよ。もちろん、気相部分の  $O_2$  の物質量や、溶解している  $O_2$  の物質量がどれほどであるかに関わらず、密閉容器内の  $O_2$  の総物質量は不变であることも忘れずにね」

**生徒** 「ヘンリーの法則には、『温度が一定のとき、一定量の溶媒に溶ける気体の体積は、その気体の分圧に関わらずに一定である』という表現もありますね」

**先生** 「確かに、その考え方を使った方がスマートに解答できることはある。ただ、まずは、より単純な考え方(溶ける気体の物質量は、その気体の分圧に比例)を用いて、しっかりと解けるようにしよう」

# 「気体の溶解度」で用いる手順と式



手順

## STEP 1 情報の整理

- ① 溶解度について整理する。

溶解度についての情報を、

ここでは、『 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  下(または、指定された圧力下)で  
1 mL の溶媒に溶解する気体の物質量(mol)』

または、『 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  下(または、指定された圧力下)で  
1 L の溶媒に溶解する気体の物質量(mol)』

という形で整理する。

- ② 気体の圧力と溶媒の体積について整理する。

気体の圧力(Pa)や溶媒の体積(mL または L)についての情報を整理する。混合気体の場合には、各成分気体の分圧について整理する。

## STEP 2 式への代入

- ① STEP 1 で整理した情報を、下記の式に代入する。

- ② 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

式

$$\text{気体の溶解量 (mol)} = \frac{\text{下で、} 1 \text{ mL の溶媒に溶ける気体の物質量 (mol)}}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} \times \frac{\text{気体の圧力 (Pa)}}{1.013 \times 10^5} \times \text{溶媒の体積 (mL)}$$

注 「 $1.013 \times 10^5$ 」は、指定によって、「 $1.01 \times 10^5$ 」、「 $1.0 \times 10^5$ 」などとする。また、溶媒の体積は、「mL」ではなく、「L」でもよい。

# 「気体の溶解度」で必要な知識

**ヘンリーの法則** 温度  $t$  [°C] が一定ならば、一定量の溶媒に溶ける気体の物質量(mol)または質量は、溶媒に接しているその気体の圧力(混合気体の場合には分圧)  $P$  (Pa) に比例する。

**ヘンリーの法則の適用範囲** ヘンリーの法則は、溶解度が小さい気体( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  など)についてのみ適用できる。 $\text{CO}_2$  は、水に溶ける気体の中では溶解度が小さく、ヘンリーの法則が適用できると仮定されることが多い。

## ヘンリーの法則

## 例題解説 単一の気体の溶解

気体 A は  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ において水  $1 \text{ mL}$  に対して  $a(\text{mL})$  (標準状態における体積)溶ける。 $0^{\circ}\text{C}$ ,  $5 \times 10^5 \text{ Pa}$  では、この気体 A は  $1 \text{ L}$  の水に何 g 溶けるか。次の①～⑤の中から選べ。ただし、気体 A のモル質量を  $M$  ( $\text{g/mol}$ )、標準状態における気体  $1 \text{ mol}$  の体積は  $22.4 \text{ L}$  であるものとする。

$$\textcircled{1} \frac{aM}{22.4 \times 10^3} \quad \textcircled{2} \frac{5a}{22.4M} \quad \textcircled{3} \frac{5aM}{22.4} \quad \textcircled{4} \frac{22.4}{5aM} \quad \textcircled{5} \frac{5aM}{22.4 \times 10^3}$$

自治医大



まずは、最も基本的な問題の一例です。とはいっても、諸君の多くが取り扱いに悩むだろう一文を含んでいます。それは、『 $a(\text{mL})$  (標準状態における体積)溶ける』という部分です。この部分は、『 $(22.4 \times 10^3 \text{ mL})$  を  $1 \text{ mol}$  として  $a(\text{mL})$  を mol 数に換算すると)溶ける気体の物質量は  $\frac{a}{22.4 \times 10^3} \text{ mol}$  である』ことを表しています。体積を mol 数に置き換えてしまえば、その後の取り扱いが楽になりますね。

## STEP 1 情報の整理

## ① 『溶解度は？』

$a(\text{mL})$  (標準状態における体積)は、 $\frac{a}{22.4 \times 10^3} (\text{mol})$  に相当するので、気体 A は、 $0^{\circ}\text{C}$ ,  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ において、水  $1 \text{ mL}$  に対して  $\frac{a}{22.4 \times 10^3} \text{ mol}$  溶解する。

## ② 『気体の圧力と溶媒の体積は？』

題意より、 $0^{\circ}\text{C}$ での気体 A の圧力は  $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、溶媒(水)の体積は  $1000 \text{ mL}$  である。

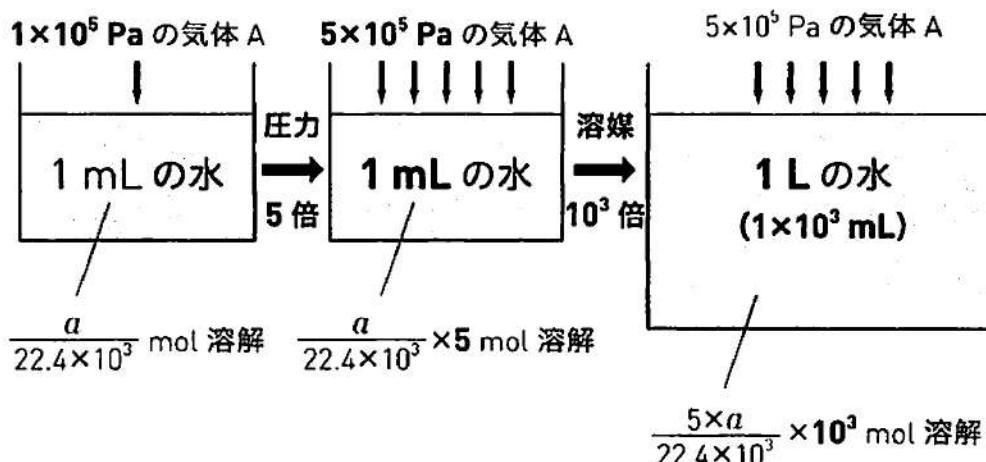
STEP 2 式への代入

① 情報を整理した結果を、次式に代入する。

この問題では、溶解度の情報が『 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  下』ではなく『 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$  下』でのものなので、PART 7 の最初の方針説明(P.157)に示されている式中の『 $1.013 \times 10^5$ 』を『 $1 \times 10^5$ 』に置き換えた式を用いる。すると、

$$\begin{array}{l} \text{気体の} \\ \text{溶解量} \\ (\text{mol}) \end{array} = \frac{\text{1} \times \text{10}^5 \text{ Pa} \text{ 下で,}}{\text{1 mL の溶媒に}} \times \frac{\text{気体の圧力(Pa)}}{\text{1} \times \text{10}^5} \times \frac{\text{溶媒の}}{\text{体積(mL)}} \\ \Downarrow \qquad \Downarrow \qquad \Downarrow \\ \text{気体の溶解量(mol)} = \frac{a}{22.4 \times 10^3} \times \frac{5 \times 10^5}{1 \times 10^5} \times 1000 \\ = \frac{5a}{22.4} (\text{mol}) \text{ が導かれる。} \end{array}$$

② のイメージ



② 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

求める答えは、

$$\text{溶解量(g)} = \text{溶解量(mol)} \times \text{モル質量(g/mol)}$$

$$= \frac{5a}{22.4} \times M = \frac{5aM}{22.4} (\text{g})$$

すなわち、⑦である。

【解答】⑦

### 例題46 混合気体の溶解

次の表は、酸素、窒素について、異なる2種類の温度(0°C, 20°C)における水への溶解度を表している。溶解度は、その気体が $1.01 \times 10^5$  Pa で接している水の1mLに対して溶解する気体の体積を、標準状態での値(mL)に換算して示してある。以下の問い合わせに答えよ。ただし、標準状態における1molの気体の体積は22.4Lであるものとする。

	酸素	窒素
0°C	$4.9 \times 10^{-2}$	$2.3 \times 10^{-2}$
20°C	$3.1 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-2}$

問 20°Cで $1.01 \times 10^5$  Pa の空気中に水1Lを置き、気体が飽和するまで溶解させた。この温度において水に溶解している酸素に対する水に溶解している窒素の物質量の比は、空気における酸素に対する窒素の物質量の比の何倍かを求めよ。ただし、空気における酸素に対する窒素の物質量の比は4(酸素:窒素=1:4)であるものとし、有効数字2桁で答えよ。

工学院大



例題45で扱った気体は1種類でした。ここでは、2種類の気体からなる混合気体を扱います。とはいっても、それぞれの気体の溶解量はまったく独立に考えてよいので、解法に変わりはありません。ただ、ここで考慮すべき圧力は各気体ごとの圧力(すなわち、各気体の分圧)になりますので、その点には充分に注意して下さい。

生徒 「ここでも、悩ましい一文が登場しています。『溶解する気体の体積を、標準状態での値(mL)に換算して示してある』という部分です」

先生 「悩ましいことなんか、少しもありはしないさ。この部分は、『表中に与えられた体積(mL)は、 $22.4 \times 10^3$  mLを1molとして、物質量(mol)に換算できる』と言っているに過ぎないのでからね」

生徒 「なるほど。文章は、慌てることなく、読み解かなければいけませんね」

## STEP 1 情報の整理

### ① 『溶解度は?』

#### 酸素 O<sub>2</sub>について

$3.1 \times 10^{-2}$  mL(標準状態での値に換算して示されている)は、 $\frac{3.1 \times 10^{-2}}{22.4 \times 10^3}$  mol

に相当する。よって酸素は、20°C,  $1.01 \times 10^5$  Paにおいて、水1mLに対して  
 $\frac{3.1 \times 10^{-2}}{22.4 \times 10^3}$  mol 溶解する。

#### 窒素 N<sub>2</sub>について

$1.5 \times 10^{-2}$  mL(標準状態での値に換算して示されている)は、 $\frac{1.5 \times 10^{-2}}{22.4 \times 10^3}$  mol

に相当する。よって窒素は、20°C,  $1.01 \times 10^5$  Paにおいて、水1mLに対して  
 $\frac{1.5 \times 10^{-2}}{22.4 \times 10^3}$  mol 溶解する。

### ② 『気体の圧力と溶媒の体積は?』

題意より、酸素と窒素の物質量の比は1:4なので、

$$\text{酸素の圧力(分圧)} = 1.01 \times 10^5 \times \frac{1}{1+4} = 2.02 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

$$\text{窒素の圧力(分圧)} = 1.01 \times 10^5 \times \frac{4}{1+4} = 8.08 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

である。また、溶媒(水)の体積は1000mLである。

## STEP 2 式への代入

① 情報を整理した結果を、次式に代入する。この問題では、溶解度の情報が『 $1.013 \times 10^5$  Pa 下』ではなく『 $1.01 \times 10^5$  Pa 下』でのものなので、PART 7 の最初の方針説明(P.157)に示されている式中の『 $1.013 \times 10^5$ 』を『 $1.01 \times 10^5$ 』に置き換えた式を用いる。すると、

#### 酸素 O<sub>2</sub>について

$$\begin{array}{l}
 \boxed{\text{気体の溶解量(mol)}} = \boxed{1.01 \times 10^5 \text{ Pa}} \times \boxed{\frac{\text{気体の圧力(Pa)}}{1.01 \times 10^5}} \times \boxed{\text{溶媒の体積(mL)}} \\
 \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
 \text{O}_2 \text{ の溶解量(mol)} = \frac{3.1 \times 10^{-2}}{22.4 \times 10^3} \times \frac{2.02 \times 10^4}{1.01 \times 10^5} \times 1000 \\
 = \frac{6.2}{22.4} \times 10^{-3} \text{ (mol)}
 \end{array}$$

が導かれる。また、

## 窒素 N<sub>2</sub>について

$$\begin{array}{l}
 \text{気体の} \\
 \text{溶解量} \\
 (\text{mol}) = \frac{1.01 \times 10^5 \text{ Pa}}{\text{下で, } 1 \text{ mL の溶媒に溶ける気体の物質量 (mol)}} \times \frac{\text{気体の圧力 (Pa)}}{1.01 \times 10^5} \times \frac{\text{溶媒の}}{\text{体積 (mL)}}
 \end{array}$$

↓                      ↓                      ↓  
 $N_2$  の溶解量 (mol) =  $\frac{1.5 \times 10^{-2}}{22.4 \times 10^3} \times \frac{8.08 \times 10^4}{1.01 \times 10^5} \times 1000$   
 $= \frac{12}{22.4} \times 10^{-3} (\text{mol})$

が導かれる。

② 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

この温度において、水に溶解している酸素に対する水に溶解している窒素の物質量の比は、

$$\frac{\frac{12}{22.4} \times 10^{-3}}{\frac{6.2}{22.4} \times 10^{-3}} = \frac{12}{6.2}$$

である。

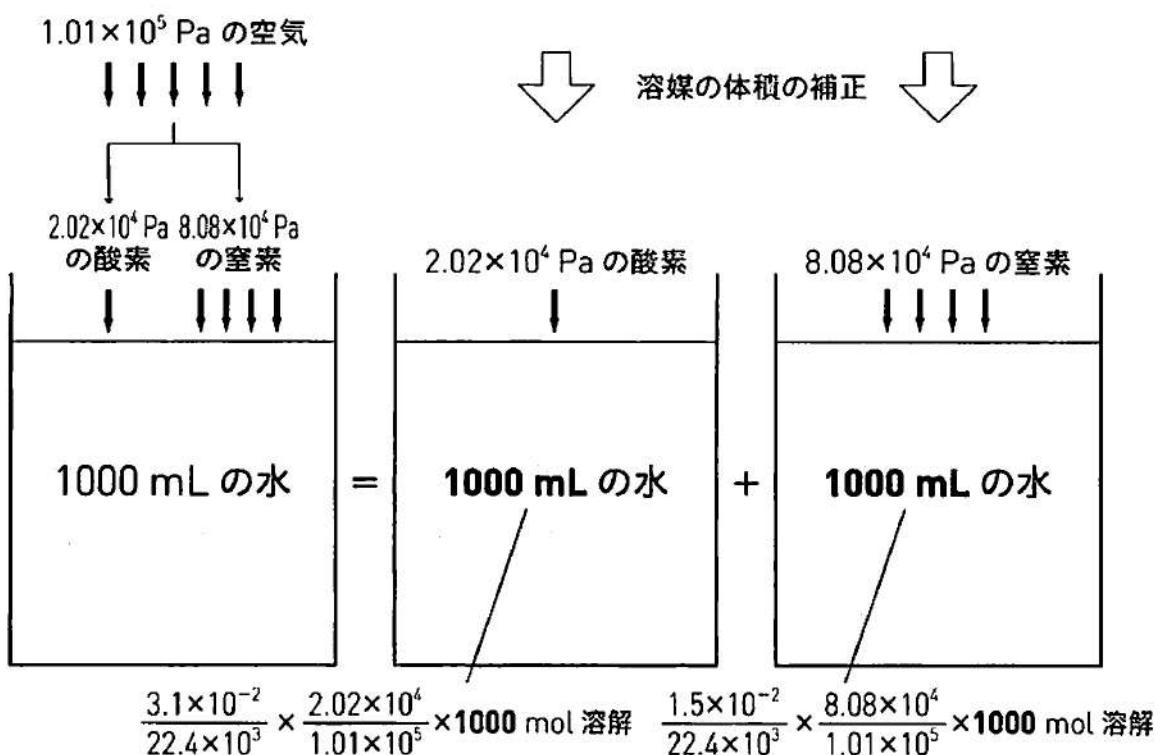
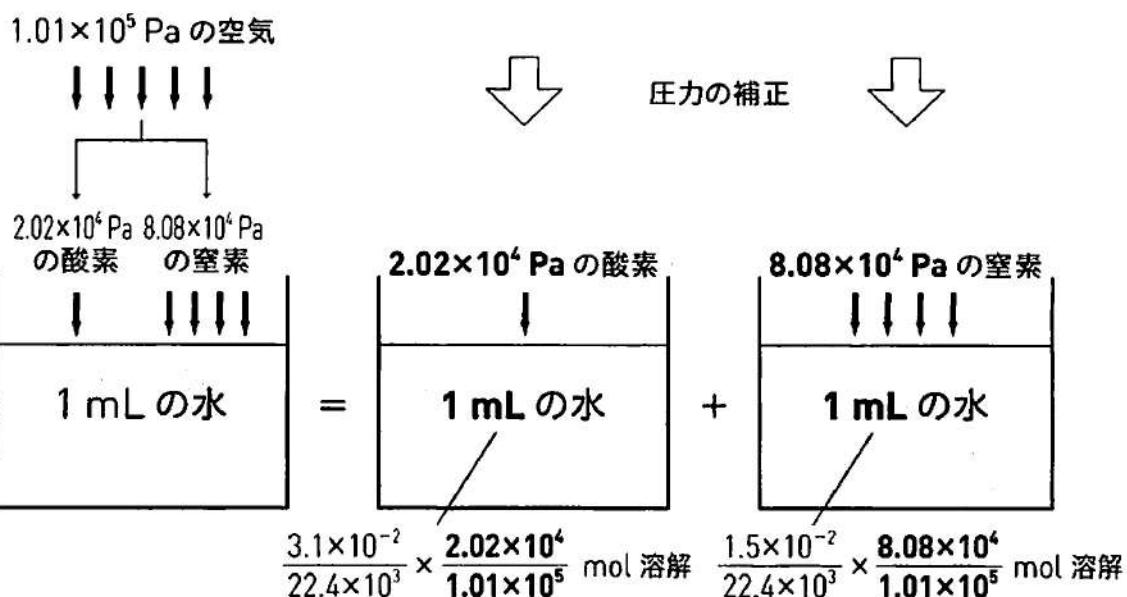
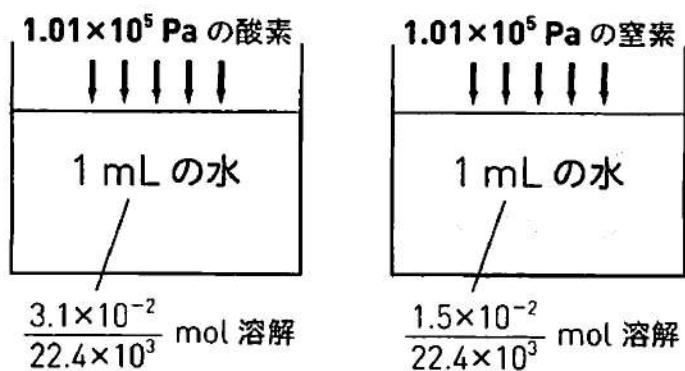
すなわち、この比は、空気における酸素に対する窒素の物質量の比 (=4) の

$$\frac{\frac{12}{6.2}}{4} = 0.483 (\text{倍})$$

である。

【解答】 0.48 倍

① のイメージ



THEME

22

# 密閉容器内の気体の溶解



## 密閉容器内の気体の溶解と気相の圧力①(数値計算)

容積が 11.0 L の密閉した容器中に 0°C の水 10.0 L と酸素とが接して入っている。ヘンリーの法則が成立するとして、次の表の数値を用い、以下の問いに答えよ。なおここでは、水に対する気体の溶解度は、気体の圧力が  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  のとき、水 1 L に溶ける気体の体積(L)を標準状態(0°C,  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ )に換算した値であるものとする。

	0°C	60°C
水の蒸気圧(Pa)	0	$2.02 \times 10^4$
水に対する酸素の溶解度(L / 水 1 L) ただし、標準状態換算	0.050	0.020

問 最初、0°Cで容器内は平衡状態にあり、酸素の圧力は  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ となっていた。この容器を密閉したままで加熱し、60°Cに保ったところ、容器内が再び平衡状態になった。液体の水の体積変化は無視できるものとして、容器内の全圧力を求めよ。ただし、計算のために必要な場合には、次の値を用いること。有効数字は 2 術とする。

気体定数 :  $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

標準状態における 1 mol の気体の体積 : 22.4 L

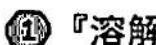
東北大



少しばかり煩雑な問題ですが、この問題もまた、気体の溶解度における典型的な問題例のひとつです。ヘンリーの法則以外に、気体の法則( $PV = nRT$ )を用いることがポイントです。



## 情報の整理



『溶解度は?』

0°Cのとき

0.050 L(標準状態での値に換算して示されている)は、 $\frac{0.050}{22.4} \text{ mol}$  に相当す

る。よって酸素は、 $0^{\circ}\text{C}$ 、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ において、水  $1\text{ L}$  に対して  $\frac{0.050}{22.4} \text{ mol}$  溶解する。

### 60°Cに温度を上げたとき

$0.020 \text{ L}$ (標準状態での値に換算して示されている)は、 $\frac{0.020}{22.4} \text{ mol}$  に相当する。よって酸素は、 $60^{\circ}\text{C}$ 、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ において、水  $1\text{ L}$  に対して  $\frac{0.020}{22.4} \text{ mol}$  溶解する。

### ②『気体の圧力と溶媒の体積は?』

題意より、 $0^{\circ}\text{C}$ での酸素の圧力は  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  である。また、温度を  $60^{\circ}\text{C}$  に保って容器内が再び平衡状態になったときの酸素の圧力を  $P_e(\text{Pa})$  とする。また、溶媒の体積は  $10.0 \text{ L}$  である。

#### STEP 2 式への代入

① 情報を整理した結果を、次式に代入する。すると、

#### 0°Cのとき

$$\begin{array}{lcl} \text{気体の溶解量(mol)} & = & \boxed{1.01 \times 10^5 \text{ Pa}} \\ & & \times \boxed{\text{気体の圧力(Pa)}} \\ & & \times \boxed{\text{溶媒の体積(L)}} \\ & & \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \\ 0_2 \text{ の溶解量 } n_0(\text{mol}) & = & \frac{0.050}{22.4} \times \frac{1.01 \times 10^5}{1.01 \times 10^5} \times 10.0 \\ & = & \frac{0.50}{22.4} \quad \dots \dots \textcircled{A} \text{式} \end{array}$$

と求められる。また、このとき、容器内の気相部分( $11.0 - 10.0 = 1.0 \text{ L}$ )に存在する  $O_2$  の物質量  $N_0(\text{mol})$  は、 $PV=nRT$  より、

$$\text{気相部分の } O_2 \text{ の物質量 } N_0(\text{mol}) = \frac{PV}{RT} = \frac{1.01 \times 10^5 \times 1.0}{8.3 \times 10^3 \times 273} \quad \dots \dots \textcircled{B} \text{式}$$

### 60°Cに温度を上げたとき

$$\begin{array}{lcl} \text{気体の溶解量(mol)} & = & \boxed{1.01 \times 10^5 \text{ Pa}} \\ & & \times \boxed{\text{気体の圧力(Pa)}} \\ & & \times \boxed{\text{溶媒の体積(L)}} \\ & & \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \\ 0_2 \text{ の溶解量 } n_0(\text{mol}) & = & \frac{0.020}{22.4} \times \frac{P_e}{1.01 \times 10^5} \times 10.0 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 &\Downarrow && \Downarrow && \Downarrow \\
 O_2 \text{ の溶解量 } n_{60} (\text{mol}) &= \frac{0.020}{22.4} \times \frac{P_e}{1.01 \times 10^5} \times 10.0 \\
 &= \frac{0.20}{2.26 \times 10^6} P_e \quad \cdots \cdots \textcircled{C} \text{式}
 \end{aligned}$$

と求められる。また、このとき、容器内の気相部分( $11.0 - 10.0 = 1.0 \text{ L}$ )に存在する  $O_2$  の物質量  $N_{60} (\text{mol})$  は、 $PV=nRT$  より、

$$\text{気相部分の } O_2 \text{ の物質量 } N_{60} (\text{mol}) = \frac{PV}{RT} = \frac{P_e \times 1.0}{8.3 \times 10^3 \times (273 + 60)} \quad \cdots \cdots \textcircled{D} \text{式}$$

## ② 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

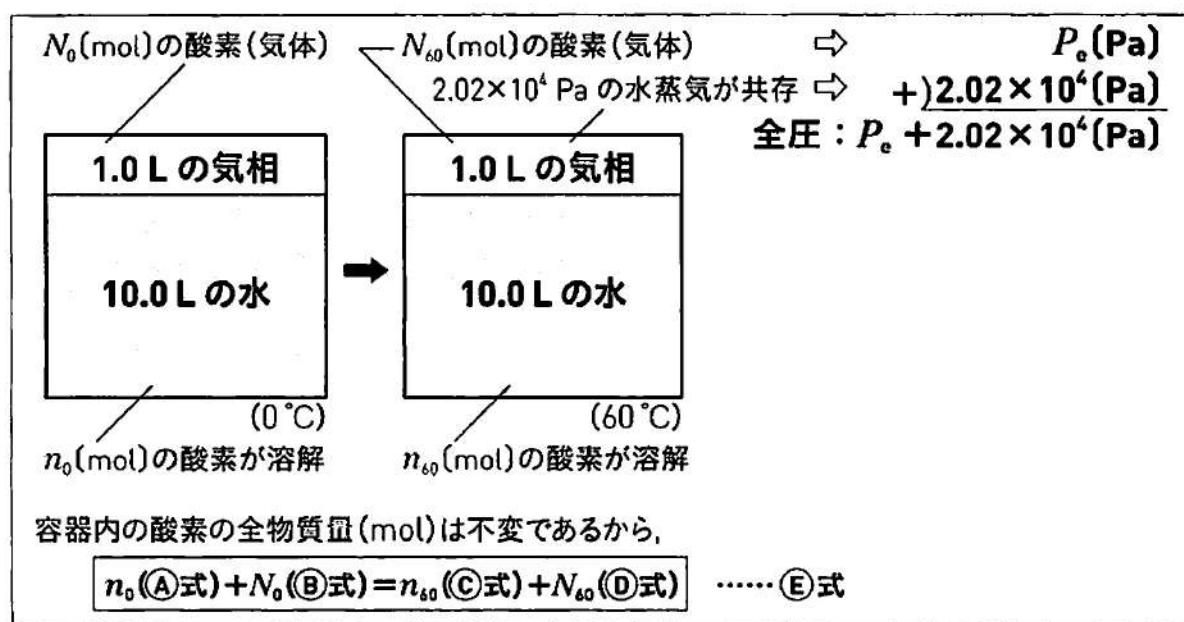
ここで、 $n_0$ 、 $N_0$ 、 $n_{60}$ 、 $N_{60}$ について整理してみよう。

題意の容器は密閉されていることから、これらの間には、

$$n_0 + N_0 = n_{60} + N_{60} \quad \cdots \cdots \textcircled{E} \text{式}$$

の関係が成立する。

⑤式を図示、再説明すると以下の通りとなる。



よって、⑤式に①～④式を代入することにより、

$$\begin{aligned}
 \frac{0.50}{22.4} + \frac{1.01 \times 10^5 \times 1.0}{8.3 \times 10^3 \times 273} &= \frac{0.20}{2.26 \times 10^6} P_e + \frac{P_e \times 1.0}{8.3 \times 10^3 \times (273 + 60)} \\
 P_e &= 1.48 \times 10^5 \text{ (Pa)}
 \end{aligned}$$

が算出される。これに、水蒸気の存在を考慮すると、60°Cにおける容器内の全圧力  $P$  は、

$$P = P_e + 60^\circ\text{C} \text{における水蒸気圧} = 1.48 \times 10^5 + 2.02 \times 10^4 = 1.68 \times 10^5 \text{ (Pa)}$$

**【解答】**  $1.7 \times 10^5 \text{ Pa}$